Patent No trans

PAT-NO:

JP401113472A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01113472 A

TITLE:

COATING COMPOSITION CONTAINING CARBON BLACK

PUBN-DATE:

May 2, 1989

INVENTOR-INFORMATION: NAME TANIMORI, SHIGERU ARITA, YOSHIHIRO KAWAMURA, KIYOSHI IZUMIBAYASHI, MASUJI SANO, SADANORI

ASSIGNEE-INFORMATION: .

NAME

COUNTRY

NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

N/A

APPL-NO:

JP62269268

APPL-DATE:

October 27, 1987

INT-CL (IPC): C09D007/12, C09C001/48, C09C001/48, C09D005/00, C09D005/00

, C09D005/24, C08K009/04, C08K009/04

US-CL-CURRENT: 524/911

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in longterm storage stability and can give a coating excellent in antistatic property, evenness of coloration, abrasion resistance, heat resistance, etc., by mixing carbon black treated with a (modified) polyamine with a binder.

CONSTITUTION: Carbon black (a) having a functional group such as -COOH, -OH or a group of the formula on the surface is mixed under agitation with a (modified) polyamine (b) of an MW ≥200, having a polyalkylenepolyamine moiety [e.g., (modified) polyethyleneimine] at a weight ratio of component (a) to component (B) of 100/1∼1000 at 0∼300°C to obtain component (A) comprising component (a) surface-treated with component (b). Component A is mixed with at least one binder (B) selected from among a thermoplastic resin, a thermosetting resin and a reactive resin each of which has an average MW of 1000∼1000000 in such an amount that 1∼300 pts.wt. component (a) is present per 100pts.wt. component (B), and, optionally, a solvent (C).

PCT

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

Patent Notranel 1449

PLT

DERWENT-ACC-NO:

1989-170575

DERWENT-WEEK:

198923

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Antistatic coating compsns. - contg. carbon black

surface-treated with poly:amine and binder

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD[JAPC]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0269268 (October 27, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES MAIN-IPC

JP 01113472 A Ma

May 2, 1989

N/A 007 N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DESCRIPTOR

APPL-NO

APPL-DATE

JP 01113472A

N/A

1987JP-0269268

October 27, 1987

INT-CL (IPC): C09C001/48, C09D007/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01113472A

BASIC-ABSTRACT:

Antistatic coating compsns. comprise (I) carbon black surface-treated with one or more of polyamine (A), pref. polyethylene-imine and/or modified prods. (B) of (A), pref. polyethylene-imine and (II) is binder(s).

Pref. (A) is polymer having mol.wt. greater than 200 (pref. 300) and contg. a part of poly(alkylenepolyamine) and may be homo-, co-, block-, or graft-polymer obtd. by ring opening polymerisation of aziridine cpds. (B) are pref. reaction prods. of (A) with epihalohydrin, alpha-olefin oxide, aliphatic or aromatic carboxylic acid or its anhydride, alkyl halide or alkylene oxide. The wt. ratio of carbon black and (A) and/or (B) in (I) is pref. 100:1-1000 (pref. 100:5-500). Pref. the wt. ratio of carbon black in (I) and (II) is 1-300:100 (pref. 5-100:100).

USE/ADVANTAGE - The coating compsns. are suitably applied to plastic mouldings like film, fibre and metal to give stable antistatic property and uniform colouring. The coatings based on these compsns. have good slip properties and resistances to wearing, heat and blocking.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ANTISTATIC COATING COMPOSITION CONTAIN CARBON BLACK SURFACE

TREAT

POLY AMINE BIND

DERWENT-CLASS: A26 A82 F01 G02

CPI-CODES: A08-S04; A12-B01; A12-G; F03-C05; G02-A05; G04-B03;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5085U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0002 0003 0013 0034 0218 0221 0224 0228 0231 3193 1750 1751 1754 3124 3125 3128 3130 1990 2000 2272 2274 2278 2434 2437 2439 2482 2499 2513 2524 2545 2553 2585 2600 2656 2657 2658 2718 2723 2726 2728 2729

Multipunch Codes: 014 028 03& 034 036 037 039 04- 040 153 175 185 191 231 24& 273 307 311 318 321 323 326 331 431 435 44& 440 443 445 466 47& 472 476 477 481

506 511 52& 541 57& 575 583 589 597 598 599 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-075877

⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1-113472

動Int.Cl.*
 識別記号
 庁内整理番号
 砂公開
 平成1年(1989)5月2日
 C 09 C 1/48
 C MD PBE A-8319-4J※審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

回発明の名称 カーボンブラック含有被覆組成物

②特 願 昭62-269268

愛出 願 昭62(1987)10月27日

②発 明 者 谷 森 滋 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会 社中央研究所内 ②発 明 者 有 田 義 広 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会

社中央研究所内

大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

社中央研究所内 ②発 明 者 泉 林 益 次 大阪府吹田市西

村

大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会

登中央研究所内 ②出 頤 人 日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

濟

会社

Ш

最終頁に続く

RG 401 52

1. 発明の名称

@発 明

カーポンプラック含有被覆組成物

2. 特許請求の範囲

1. ポリアミン(a)及び/又はポリアミン変性物(b)の一種又は二種以上で処理されたカーポンプラック(I)及びパインダー(II)を含有してなるカーポンプラック含有被複組成物。

3. ポリアミン変性物(b)がポリエチレンイミンの変性物である特許請求の範囲第1項記載のカー ポンプラック含有被優組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産菜上の利用分野〕

本発明はカーボンプラック含有被優組成物に関する。更に許しくは、ペインダー (11) 溶液中にカーボンプラックが均一に分散されてなり、且つパインダーとカーボンブラックの親和性にすぐれ、そ

のためフイルム、繊維等のプラスチック成型物や 金属等の表面に塗布した場合、安定な帯電防止性 と均一な潜色性を有し、かつ耐摩耗性、耐熱性、 耐ブロッキング性、滑り性等にもすぐれた被獲物 を与えるカーポンプラック含有被獲組成物に関する。

〔従来の技術〕

特別平1-113472 (2)

耐摩耗性、耐熱性、耐プロッキング性、滑り性が 安定して得られないという欠点を有している。

〔 発明が解決しようとする問題点〕

しかし、これら方法のうちの前者は液中での CBの分散性は多少改善が認められるものの、 長期の保存での分散安定性の改良までには至らず、 後者はグラフト化 CBを製造するための工程が複雑で高コストであるにもかかわらず、グラフト化 の効率は低く期待する程には分散性が改良された の効率は低く期待する程には分散性が改良された い。又、いずれの方法によっても得られる被領組 成物は否定防止性、均一な着色性、耐摩耗性、滑り性等が不充分である。

[問題点を解決するための手段および作用]

本発明者らは上記現状に鑑み鋭意研究を重ねた 結果、特定の樹脂で処理されたCBが被獲組成物

をもって処理できることにより得られた処理されたCBを用いて得られる被覆組成物は耐久性がより向上したものになるので好ましい。

本発明においてCBの製面処理に用いるポリマー(A)のうちポリアミン(a)とは分子量200以上好ましくは300以上で、ポリアルキレンポリアミン部分を有するポリマーであり、アジリジン化合物を開環重合して得られるホモポリマー、コポリマー、プロックポリマーまたはグラフトポリマーである。例えば

- ① エチレンイミン、プロピレンイミンをそれ ぞれ単独重合して得られるポリエチレンイミン、 ポリプロピレンイミン、
- ② それらアソリソン化合物を共重合して得られるコポリマー、
- ③ 脂肪族あるいは芳香族ジカルポン酸とジエ テレントリアミンとの重縮合反応物であるポリア ミドポリアミンおよび更にアジリジン化合物をグ ラフト重合したポリアミドポリアミン、
 - ④ オリナルキレンオキシドとエピハロヒドリ

の被中での分散性やパインダーとの親和性に優れている結果、該処理されたCBかよびパインダーを含んでなる被養組成物が長期の保存安定性を有し、該被獲組成物を各種プラスチック成形物や金属等の表面に益布した場合に、優れた諸特性の被養物が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、

ポリアミン(a) 及び/又はポリアミン変性物(b) (以下、両者をポリマー(A) と総称する) の1 種または2種以上で処理されたCB(I) 及びパインダー(II) を含有してなるCB含有被優組成物に関するものである。

本発明におけるCBとは、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等、通常公知の方法によって製造されたCBを使用できるが、特にCB装面上に官能器として-COOH,-OH。 C=O 等を含有CBを使用すること

ち B D 処理 化 用いる ポリマー (A) との銀和性が 将に 優れているため、 C B が均一にしかも高い結合性

ンとの反応物であるハロヒドリン末端ポリアルキ レンオキシドにアジリジン化合物を付加重合して 得られるブロックポリマー、

等であり、中でもポリエチレンイミンが安価で工 菜的にも入手しやすく好適である。

本発明においてポリマー(A)で処理されたCBを 待る方法は特に割限されず、例えばポリマー(A)と CBとを提拌混合する方法やCBの存在下にポリ マー(A)を合成する方法等によればよい。更に具体的には、例えば

- (i) 1 祖以上の C B と 1 種以上の ポリマー (A) と を、 0 C ~ 3 0 0 C、好ましくは 2 0 ~ 2 5 0 C の 個 度 条 件 下 に 提 件 混 合 し て 表 面 処 理 す る 方 法 、
- (2) 適当な溶鉄中で1種以上のCBと1種以上のポリマー(A)とを、0 C~3 0 0 C、好ましくは2 0 C~2 5 0 Cの温度条件下に投掉混合して映面処理する方法、
- (3) 適当な辞媒中で1種以上のCBの存在下に エチレンイミンを開環度合し、必要により更に変 性する方法

等を挙げることができるが、本発明においては以下の理由から(1)または(2)の方法によるのが好ましい。即ち、(1)または(2)の方法によれば、処理する際に二次凝集状態のCBが一次粒子又は一次粒子に近い状態まで解砕されるので得られるCBは粒子径が微細かつ均一である。又、予めポリマー(4)としておくために、分散に達した分子量のコントロールが容易である。その結果、(1)=(2)の方法に

ル重合体等のピニルエステル系樹脂; (メメ)ア クリル散エステル (共) 重合体、(メタ)アクリル 設工ステル-アクリロニトリル共重合体、(メタ) アクリル酸エステル - スチレン共重合体等の(メ ょ)アクリル酸エステル系樹脂;ステレン重合体、 ステレンプタジエン共重合体、ステレン・プタジ エン・アクリロニトリル共重合体等のステレン系 樹脂:ポリ(モーカプロラクタム):アジピン酸 とヘキサメテレンジアミンとの縮合体等のポリア ミド系樹脂;テレフタール酸とエテレングリコー ルとの紹合体、アクピン取とエテレングリコール との総合体等のポリエステル系樹脂;ポリエテレ ン、塩素化ポリプロピレン、カルポキシル変性ポ リエチレン、オリイソプチレン、オリプタジエン 等のポリオレフィン系樹脂:セルロースアセテー ト、セルロースプロピオホート、ニトロセルロー ス等のセルロース誘導体;その他プチラール樹脂 等があげられる。とれらの樹脂は市販品をそのま **使用してもよいし、又通常公知の方法によって 合成したものを用いる事が出来る。

より処理されたCBを用いた被覆組成物は儲物性が特に優れたものである。

本発明において処理でBを得るに無し、CBとポリマー(W)との比率は制限ないが、CBの表面処理を均一に行い、CBと該ポリマー(W)とを強固に結合させ、得られた処理CBのペインメー(II)に対する分散性をより高めるために、CBと該ポリマー(W)の比率は重量比で100/1~100/1000 とするのが好ましく、100/5~100/500の範囲とするのがより好ましい。

本発明におけるパインダー(11)とは、徳々の基体に強装することにより被膜を形成しうる熱可可と性対解を形成したのとないない。 無可とれらの一種以上の混合物がでは、 大田では、 一世では、 一

上記パインダー(II)は 放装すべき 基材への 密着性 や濡れ性、被膜に要求されるべき 硬度、可撓性、耐薬品性、耐汚染性、耐食性等に応じて選択されるべきものであり、被覆組成物の使用目的を考慮して単独又は 2 種以上を組み合わせて用いる。

本発明の C B 含有被覆組成物は前配特定の.ポリマーで処理された C B (I) 及びパインダー (I) を含有してなるものであり、その形型は、無溶剤型、溶

特閒平1-113472 (4)

液型、分散型のいずれであってもよく、従来から 公知の方法によって得ることができる。例えば、

- ① イインダー側の適当な脅旗(例えば、水、 アルコール、アセトン、トルエン等)の溶液に処理されたCB(I)をかく拌下に徐々に添加して混合する方法、
- ② パインダー(II)の分散液に処理されたCB(I) を添加して混合する方法、
- ③ パインダー(II)と処理されたCB(I)を混合後、 適当な溶媒を加える方法、
- ④ 適当な手段により硬化しうる液状のマインメー切と処理されたCB(I)とを混合する方法等を挙げることができる。

CB含有被覆組成物中の処理されたCB(I)とペインダー(II)の使用比率は特に限定されるものではないが、CB含有被覆組成物の特性を十分に発現させしかも被膜としての性能を損幸わないためにペインダー(II) 中に含まれるCBが1~300重量部、特に5~100重量部とするのが好適である。

ラステック成型物、金属、木材、紙、無機材料等 の基材の表面の保護や改質を目的とした遺装に好 適に用いることができる。

〔與施例〕

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。尚、例中の部は重量部を示す。 お考例1

ラボプラストミル((株) 東洋精級製作所製)に CBとしてMA-100R(三菱化成(株) 製) 20部か よび分子量 30000のポリエチレンイミンである エポミン® SP-300(日本触鉄化学工業(株) 製) 40部を仕込み、撹拌しながら100~200で の延度で20分間温練処理した後冷却、粉砕して 処理されたCBを得た。これを処理CB(1)とする。

参考例1のポリエテレンイミンに替えて、分子量10000で陽イオン性密案 5.2ミリモル/8を含有するポリエテレンイミン・エピクロルヒドリン変性樹脂を用いた以外は参考例1と同様にして

本発明のCBB含有被極組成物には、前記成分以外に効果をそこなわない範囲で従来から被優用組成物に周知の添加剤が適宜配合されていてもよい。その様な添加剤としては、例えば金属石ケン、外面活性剤等の分散助剤、成膜助剤、帯電防止剤、消息剤、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の無機充填剤、ポリエテレン、ポリテトラフルオロエテレン、アミノ樹脂粉末等の有機充填剤が挙げられる。

[発明の効果]

こうして得られる本発明のカーボンブラック合有被疑組成物は前記処理されたCB(I)及びバインメー側を含んでなり、処理されたCB(I)が被疑組成物の被中での分散性やバインメー側との親和性に優れていることにより、長期の保存安定性がよる、しかも各種基材に塗布した場合に安定な確認防止性と均一な常色性を有し、耐摩耗性、耐熱性、耐ブロッキング性、滑り性等にも優れた被獲物を与えることができる。

従って、本発明のCB含有被覆組成物は各種プ

処理されたCBを得た。これを処理CB(2)とする。 谷考例3

SP-300 (日本触媒化学工業 (株) 製) に 短素 1 モル 当たり エテレンオキシド 平均 2 モルを付加した ポリエテレンイミン・エテレンオキシド変性 樹脂 3 0 部と C B として 旭 + 6 0 (旭カー **ン (株) 製) 3 0 部とを ラ **プラストミルを用いて、 1 0 0 ~ 2 0 0 ℃ で 2 0 分間 風練 処理 した後、 冷却、 易砕して処理された C B を得た。 とれを処理 C B (3) とする。

参考例 4

SP-300 1 0 部、C B として MA-600 (三変化成(水) 製) 2 0 部及び純水 7 0 部の混合物を 1 == 径のガ ラスピーズを用いてダイノミル ((株)シンマルエ ンタープライゼス製) にて歴式分散させ処理され た C B の水分散液を得た。これを処理 C B (4)とす

比較参考例1

C B として MA-600 2 0 部及び純水 8 0 部の混合物を参考例 4 と同様の方法で分散させ、比較用

特開平1-113472(5)

の未処理の C B の 水 ス ラ リ ー を 得 た 。 と れ を 比 較 C B (1) と す る 。

実施例1~3,比較例1

た和ポリエステル樹脂(商品名:ハイロン - 200、東洋紡績(株)製)をハインター(II)として、参考例で得た処理 CB(I)かよび未処理の CBを(み1)に示す配合で混合し、本発明かよび比較用の CB含有被優組成物を得た。

得られたCB含有被機組成物をシンナー(キシレン/MIBK)/酢アナ/シクロヘキサノン=60/20/10/10)で希釈して、粘底16~17砂(フォードカップ + 4)の黒色強料とし、アルミ板にスプレーガンで乾燥後の膜厚が25 Aになるように吹き付け強接し、常温乾燥して試験片とした。その試験結果を(要2)に示す。

また、試験方法については以下のようである。 着色性:強膜の着色性が均一かどうか目視で評価

した。〇:均一、×:不均一や艶びけ。

光択: 60°での光沢を測定した。

密着性:1 mm巾のゴパン目を100コ類み、セロ

(表1)配合

		突施例1	. 2	, 3	比較例1
	炎性 安性 CB(1)	4.5			
C B (I)	• (2)		4.5		
	• (3)			3	
	MA-100R				1.5
ペインダー 格 液 (II)	-4ロン-200	3 0	30	30	30
	トルエン	30	3 0	3 0	30
	(MER)	10	10	10	10
	酢プチ	20	20	2 0	20
	シクロヘキサノン	10	10	10	10

(表2) 試験結果

			美施州1	. 2	• 3	比較例1
着	色	性	0	0	0	×
光		択	8 4	83	8 3	7 5
塘	Яŧ	性	10	10	10	8
摩	操係	政	0.2 9	0.2 8	0.2 7	0.38

テープ圧 角後、 急激には がした時の 歯膜の 残存状態を 1 0 点滴点法で評価した。
1 0 点: 残存 1 0 0 コ、 9 点: 残存 9 9
~ 9 0、 ………..。

摩擦係数: ステンレスポールの動摩擦係数(3.3 cm/see時) μを測定した。

帯電防止性:安面電気抵抗を測定した。

耐摩耗性:学振式染色摩耗盛牢度試験機を用い、

JIS L-108445R法に単じ、100往復させた後の摩託状態を目視で評価した。

〇:摩耗なし、×:摩耗あり

耐食性:ソルトスプレーテスト72時間後のクロスカット部からの第の進行状態を exa で評価した。

実施例4、比較例2

塩ピー酢ビ共重合体(商品名: 400X-110A、日本セオン(株) 製)、ポリウレタン(商品名:ニッポラン 2301、日本ポリウレタン(株) 製)、ポリイソシアネート(商品名:コロネートL 日本ポリクレタン(株) 製)の MEK 薔薇に C B を(表3)に示す配合で混合し、本発明および比較用の C B 含有被種組成物を得た。

得られた C B 含有被覆組成物をポリエテレンテレフタレートフィルムに乾燥後の膜厚が 1.5 A になるように強布、乾燥して試験片とした。その試験結果もあわせて(表3)に示す。

特開平1-113472(6)

(表3) 配合かよび試験結果

		突施例4	比較例2
СВ	炎性 CB(3)	60	
(I),	旭∳60		30
	400X-110A	17	30
ハインター	ニッポラン 2301	9	15
群被(0)	コロオートレ	. 14	2 5
	MEK	300	300
	带噶茨比性(O/In²)	1.1 × 1 0 ⁴	8.5×10 ⁴
試験結果	摩擦係数	0.2 8	0.3 4
	耐摩耗性	0	×

(摂 3) から明らかたように、本発明は分散が 良好で、帯電防止性、滑り性、耐摩耗性等に優れ ていることが制る。

奥施例5~8、比較例3~4

エポヤンエステル系の水分散樹脂(商品名:アロロン 5、日本触媒化学工業(株)製)にCBを(装4)に示す配合で混合し、本発明および比較用のCB含有被優組成物を得た。

得られたCB含有被費組成物を唇軟鋼板に乾燥 膜厚が30μになるように造布、乾燥して試験片 とした。その試験結果を(表4)に示す。

(長4)

							,,67
	64.75	実施例	6	7	8	1508591) 3	4
C B(I)	安性C B(1)	3.6					
	· (2)		3.6				
	• (3)			2.4			
	(4)				6		
	MA-600					1.2	
	比較CB(I)		· .		İ		6
	アロロン5	100	100	100	100	100	100
14/2/E- (II)	ナフテン酸ンかり	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	**-74/-2	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
試験結果	26 色性	0	0	0	0	×	×
	光 叔	9 5	9 4	9 5	93	90	91
	密 着性	10	10	10	10	9 -	9
	耐食性	1~2	1~2	2~3	2~3	4~5	4

2,4,7,9 - テトラメチル - 5 - テシン - 4,7ジオール 日信化学工業(株)製

特許出顧人 日本触媒化学工業株式会社

特開平1-113472(7)

第1頁の続き				
@Int_Cl.*		識別記号	庁内整理番号	
C 09 D 5	5/00	P P M 1 1 5	B - 7038-4 J	
// C 08 K	5/24 9/04	P QW C A H	6845—4 J	
		KCP	D - 6845-4 J	·
位発 明 者	佐 野	禎 月	大阪府吹田市西御旅町5番8 社中央研究所内	号 日本触媒化学工業株式会